



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 04 280 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 G 18/79
C 08 G 18/32
C 08 G 18/42
C 08 G 18/66
C 08 G 18/80
C 09 D 175/04
// B01J 31/02

⑲1 Aktenzeichen: 198 04 280.9
⑲2 Anmeldetag: 4. 2. 98
⑲3 Offenlegungstag: 5. 8. 99

DE 198 04 280 A 1

⑦1 Anmelder:

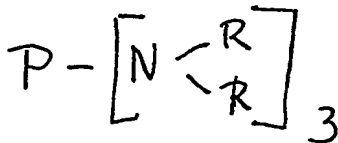
Gras, Rainer, Dipl.-Chem. Dr., 44879 Bochum, DE;
Wolf, Elmar, Dipl.-Chem. Dr., 45661
Recklinghausen, DE

⑦2 Erfinder:

gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Verfahren zur Herstellung von Uretdiongruppen enthaltenden Polyadditionsverbindungen sowie deren Verwendung zur Herstellung von PUR-Lacksystemen
- ⑤7 Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukten aus uretdiongruppenhaltigem Isophorondiisocyanat, dadurch gekennzeichnet, daß Isophorondiisocyanat in bekannter Weise mit folgendem Katalysator:



wobei R = Alkyl mit C₁₋₉ bedeutet, bis zu einem NCO-Gehalt von 22 bis 31% umgesetzt wird, daß man anschließend ohne vorherige Entfernung des nicht umgesetzten Isophorondiisocyanats mit Diolen und/oder Polyolen mit mehr als zwei Hydroxylgruppen und/oder Kettenverlängerern mit zwei und/oder mehr als zwei Hydroxylgruppen in einem NCO/OH-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 0,95 bzw. 0,5 : 1 bis 0,95 : 1 umsetzt und das so erhaltene Additionsprodukt ggf. ganz oder teilweise mit irreversiblen und/oder reversiblen Blockierungsmitteln umsetzt.

DE 198 04 280 A 1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Uretdiongruppen enthaltenden Polyadditionsverbindungen sowie deren Verwendung zur Herstellung von PUR-Lacksystemen, insbesondere PUR-Pulverlacken.

Bei den PUR-Pulvern, die erstmals 1970 in der Literatur beschrieben werden, nehmen die in der DE-PS 27 35 497 vorgestellten PUR-Pulver infolge ihrer überlegenen, Witterungs- und Wärmestabilität eine herausragende Stellung ein. Die Härterkomponente dieser PUR-Pulver ist ein (cyclo)aliphatisches Polyisocyanat, dessen NCO-Gruppen mit ϵ -Caprolactam, blockiert sind. Beim Härten werden unter Abspaltung von ϵ -Caprolactam diese NCO-Gruppen freigesetzt die dann mit den im Gemisch vorhandenen OH-Gruppen der Polyolkomponente unter Bildung eines polymeren, Netzwerkes reagieren. Das freigesetzte ϵ -Caprolactam das z. T. im Lackfilm bleibt, zum größten Teil aber an die Umgebung (Ablagerungen im Einbrennofen) "abgegeben" wird, stellt einen gravierenden Nachteil dar. Dieser Nachteil konnte weitgehend beseitigt werden, indem die ϵ -Caprolactamblockierten NCO-Gruppen der Härterkomponente durch Uretdiongruppen, die beim Härten ohne Abspaltung eines Blockierungsmittels NCO-Gruppen freisetzen, substituiert wurden. Solche Uretdiongruppen enthaltenden PUR-Pulverhärter werden in der DE-PS 30 30 572 beschrieben. Diese PUR-Pulverhärter sind Reaktionsprodukte aus dem dimeren Isophorondiisocyanat (IPDI-Uretdion, abgekürzt UD), das in den DE-PSS 30 30 513 und 37 39 549 beschrieben wird, und Diolen.

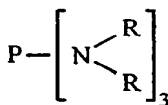
Die Herstellung des UD erfolgt in zwei Stufen, wobei

- a) in der ersten Stufe mit Hilfe eines Katalysators Tris-(dimethylamino)-phosphin (abgekürzt PTD) bis zu einem Umsatz, der die Förderung des Reaktionsgemisches im flüssigen Zustand bei Raumtemperatur noch zuläßt (ca. 40 bis 60% IPDI-Umsatz), dimerisiert wird und
- b) in einem zweiten Schritt das nicht umgesetzte IPDI mit dem Katalysator durch Dünnschichtdestillation bei 150°C/0,1 mbar vom Reaktionsprodukt abgetrennt wird.

Könnte man auf eine Abtrennung des nicht umgesetzten IPDI verzichten, so würde dies die Herstellung der Uretdiongruppen enthaltenden Polyadditionsverbindungen entscheidend vereinfachen. Auch wenn eine solche Herstellung zwangsläufig mit einem Verlust an latentem NCO der Uretdiongruppen enthaltenden Polyadditionsverbindungen verbunden ist, würde sie trotzdem gegenüber der bisherigen Herstellung, bei der das monomerfreie UD eingesetzt wird, entscheidende Vorteile aufweisen.

Wie im folgenden gezeigt wird, ist es überraschenderweise gelungen, IPDI-Uretdion/Polyol-Polyadditionsverbindungen mit einem IPDI-Uretdion, das bis zu ca. 60% freies ISO-phoron-diisocyanat enthält (im folgenden als UD/IPDI abgekürzt), herzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukten aus uretdiongruppenhaltigem Isophorondiisocyanat, dadurch gekennzeichnet, daß das Isophorondiisocyanat in bekannter Weise mit folgendem Katalysator:



wobei R: Alkyl mit C₁₋₉ bedeutet,

bis zu einem NCO-Gehalt von 22 bis 31% umgesetzt wird, und man anschließend ohne vorherige Entfernung des nicht umgesetzten Isophorondiisocyanats mit Diolen und/oder Polyolen mit mehr als zwei Hydroxylgruppen und/oder Kettenverlängerern mit zwei und/oder mehr als zwei Hydroxylgruppen in einem NCO/OH-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 0,95 bzw. 0,5 : 1 bis 0,95 : 1 umsetzt und das so erhaltene Additionsprodukt ggf. ganz oder teilweise mit irreversiblen und/oder reversiblen Blockierungsmitteln umsetzt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende NCO-Komponente wird in bekannter Weise so hergestellt, daß IPDI mit 0,5 bis 2% Katalysator, wie z. B. mit Tris-(dimethylamino)-phosphin bei Raumtemperatur bis 50°C so lange miteinander zur Reaktion gebracht wird, bis das Reaktionsgemisch einen NCO-Gehalt von 22 bis 31%, bevorzugt 24 bis 29%, erreicht hat. In der Regel wird das so erhaltene UD/IPDI-Gemisch sofort mit den Hydroxylkomponenten und ggf. Blockierungsmitteln diskontinuierlich in Lösemittel oder in Substanz weiter umgesetzt.

Es hat sich aber in manchen Fällen als zweckmäßig gezeigt, vor der Weiterreaktion des UD/IPDI-Gemisches den Katalysator zu deaktivieren. Zur Desaktivierung des Katalysators kommen im Prinzip alle Quaternisierungsmittel, z. B. Säuren (Phosphor-, Phosphorige Säure, Essigsäure) und Säureanhydride, in Frage. Am geeignetesten haben sich jedoch Säurechloride, z. B. Benzoylchlorid, Acetylchlorid und p-Toluolsulfonylchlorid, erwiesen. Das Säurechlorid wird in solchen Mengen zugegeben, daß pro Mol Katalysator 1 Mol Säurechlorid zur Reaktion kommt. Der Katalysator kann aber auch zurückgewonnen werden.

Dies kann durch Abdestillieren im Vakuum geschehen, wobei ca. 10% des nicht umgesetzten IPDI unter schonenden Bedingungen – die Temperatur darf 100°C nicht übersteigen – abdestilliert wird. Auf diese Weise wird der Katalysator im UD/IPDI-Gemisch bis 80–90% entfernt. Eine nahezu vollständige Rückgewinnung beim PTD erfolgt mit Hilfe von sauren Ionenaustauschern, die sich vom UD/IPDI-Gemisch problemlos abfiltrieren lassen.

In der Regel wird aber das UD/IPDI-Gemisch ohne vorherige Entfernung des Katalysators weiter verarbeitet. Es soll bzw. muß darauf hingewiesen werden, daß das so hergestellte katalysatorhaltige UD/IPDI-Gemisch nicht das cancerogene Oxidationsprodukt Hexamethylphosphorsäuretriamid des Tris-(dimethylamino)-phosphins enthält, das sich bei der kontinuierlichen Herstellung des monomerfreien IPDI-Uretdions mit zunehmender Herstellungsdauer im UD anreichert. Aus diesem Grund scheidet PTD zur kontinuierlichen Herstellung von UD aus.

Zu den erfindungsgemäß eingesetzten Diolen zählen alle die, die in der PUR-Chemie üblicherweise eingesetzt werden; besonders bevorzugt sind: Ethylenglykol (EG), Triethylenglykol (TEG), Butandiol-1.4 (B), Pentandiol-1.5 (P), Hexandiol-1.6 (HD), 3-Methylpentandiol-1.5 (Pm), Neopentylglykol (N), 2.2.4(2.4.4)-Trimethylhexandiol (T) sowie Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester (Eg).

Als Polyole kommen erfindungsgemäß Glycerin, Trimethylolpropan, Ditrimehylolpropan, Trimethylolethan, Hexantriol-1.2.6, Butantriol-1.2.4, Tris-(β -Hydroxyethyl)-isocyanurat, Pentaerythrit, Mannit oder Sorbit in Frage, wobei Trimethylolethan, Trimethylolpropan (TMP) und Tris-Hydroxyethylisocyanurat (THEIC) bevorzugt eingesetzt werden. Sie werden allein oder in Mischungen verwendet.

Die erfinderischen Polyadditionsprodukte enthalten vorteilhafterweise auch Kettenverlängerer mit einer Funktionalität ≥ 2 bis ≤ 4 in Form von linearen und verzweigten hydroxylgruppen-haltigen Polyestern mit einer Molmasse zwischen 230 und 2 000, vorzugsweise zwischen 250 und 1 500. Sie werden z. B. hergestellt durch Kondensation von Polyolen und Diolen und Dicarbonsäuren.

Zur Herstellung der Kettenverlängerer werden bevorzugt die obengenannten Polyole und/oder Diole, ergänzt durch 2-Methylpropandiol-1.3, Diethylenglykol, Dodecandiol-1.12 sowie trans- und cis-Cyclohexandimethanol (CHDM), eingesetzt.

Zu den bevorzugten Dicarbonsäuren zählen aliphatische, ggf. alkylverzweigt, wie Bernstein-, Adipin-(As), Kork-, Azelain- und Sebacinsäure (Sb), 2.2.4(2.4.4)-Trimethyladipinsäure; weiterhin werden auch Lactone und Hydroxycarbonsäuren, wie ϵ -Caprolacton und Hydroxycapronsäure, dazu gezählt.

Die erfindungsgemäßen Polyadditionsprodukte können u. a. nach dem wie folgt beschriebenen Verfahren erhalten werden:

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 100°C, vorzugsweise zwischen 60 und 90°C. Die OH-Komponente, Polyol und/oder Diole und/oder Kettenverlängerer, wird vorgelegt und das Uretidion so rasch wie möglich zugesetzt, ohne daß die Reaktionstemperatur die o. g. Grenzen überschreitet. Die Umsetzung ist nach 30 bis 150 Minuten beendet. Anschließend wird das Lösemittel entfernt. Dazu geeignet sind Abdampfschnecken, Filtruder oder auch Sprühtrockner.

Geeignete Lösemittel sind Toluol oder andere aromatische bzw. aliphatische Kohlenwasserstoffe, Essigester wie Ethyl- oder Butylacetat, auch Ketone wie Aceton, Methylcethylketon, Methylisobutylketon oder chlorierte aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe sowie beliebige Gemische dieser oder anderer inerter Lösemittel.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyadditionsprodukte stellt die lösemittelfreie und kontinuierliche Herstellung der Verfahrensprodukte mittels Intensivkneten in einem Ein- oder Mehrschneckenextruder, insbesondere in einem Zweiwellenextruder, dar. Die lösemittelfreie Synthese erfordert Temperaturen ≥ 110 bis 190°C. Überraschend war, daß für die Uretidion-Synthesen derart hohe Temperaturen zur Anwendung kommen können. Diese Temperaturen liegen bereits deutlich im Resaltbereich für Uretidione, so daß hohe freie Reaktionsabläufe zu erwarten wären. Diese Tatsache war für die hydroxylgruppenhaltigen Uretidion-Polyadditionsprodukt-Synthese bedeutungsvoll, und um so überraschender war es, daß sie realisiert werden konnte. Als vorteilhaft erwiesen sich dabei die kurzen Reaktionszeiten von < 5 Minuten, vorzugsweise < 3 Minuten, insbesondere < 2 Minuten.

Weiterhin von prinzipieller Natur ist, daß die kurzzeitige thermische Belastung ausreicht, um die Reaktionspartner homogen zu mischen und dabei vollständig oder weitgehend umzusetzen. Anschließend wird entsprechend der Gleichgewichtseinstellung gezielt abgekühlt und, falls erforderlich, der Umsatz vervollständigt.

Die Ausgangsprodukte werden dem Reaktionskneten in getrennten Produktströmen zugeführt, wobei die Ausgangskomponenten bis auf 120°C, vorzugsweise bis 90°C, vorgewärmt werden können. Handelt es sich um mehr als zwei Produktströme, können diese auch gebündelt zudosiert werden. Polyol und/oder Diol und/oder Kettenverlängerer und/oder Katalysatoren und/oder weiter übliche Lack-Zusatzstoffe, wie Verlaufsmittel und/oder Stabilisatoren, können zu einem Produktstrom zusammengefaßt werden; ebenso die, die gegenüber Isocyanatgruppen inert sind: Katalysatoren sowie entsprechend o.g. Lack-Zuschlagstoffe.

Ebenfalls kann die Reihenfolge der Produktströme variabel gehandhabt werden sowie die Eintrittsstelle für die Produktströme unterschiedlich sein.

Zur Nachreaktion, Abkühlung, Zerkleinerung und Absackung werden bekannte Verfahren und Technologien verwendet.

Zur Beschleunigung der Polyadditionsreaktion können auch die in der PUR-Chemie üblichen Katalysatoren verwendet werden. Sie werden in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Reaktionskomponenten, eingesetzt. Als besonders geeignet erwiesen sich bisher Zinn-II- und IV-Verbindungen. Genannt wird hier besonders Dibutylzinndilaurat (DBTL). Andere Katalysatoren sind jedoch nicht von vornherein als ungeeignet anzusehen.

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Herstellung von Reaktionsprodukten, die durch Umsetzung der beschriebenen uretidiongruppenhaltigen Isophorondiisocyanat/Polyol-Additionsverbindungen mit Monoalkoholen erhalten werden. Die Reaktion der Additionsverbindungen mit den Monoalkoholen wird so durchgeführt, daß alle oder wenigstens ein Teil der NCO-Gruppen mit Monoalkoholen umgesetzt werden. Man geht so vor, daß man das uretidiongruppenhaltige Isophorondiisocyanat mit 22 bis 31% NCO mit der OH-Komponente unter den bereits beschriebenen Bedingungen zur Reaktion bringt und nach erfolgter Umsetzung nicht abkühlt, sondern unter Beibehaltung der Temperatur dem Reaktionsprodukt den Monoalkohol zugibt. Die Reaktionsmischung wird dann so lange weitererhitzt, bis pro eingesetztes OH die äquivalente Menge NCO umgesetzt worden ist. Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt ähnlich wie vorstehend angeführt.

Geeignete einwertige Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, 2-Ethylhexanol, n-Decanol, Cyclohexanol. Die Uretidion-Polyadditionsprodukte mit Monoalkoholen eignen sich in besonderem Maße als Bindemittelkomponente für PUR-Pulverlacke, die beim Härten kein Blockierungsmittel abspalten.

Anstelle der Monoalkohole können auch primäre oder sekundäre Monoamine eingesetzt werden. Als Monoamine eignen sich z. B. n-Propylamin, n-Butylamin, n-Hexylamin, Dibutylamin, Dicyclohexylamin. Weiter können anstelle von

Monoalkoholen folgende Blockierungsmittel eingesetzt werden: ϵ -Caprolactam, Methylethylketoxim, Acetophenonoxim, 3,5-Dimethylpyrazol, 1,2,4-Triazol sowie eine Kombination dieser reversiblen Blockierungsmittel mit Monoalkoholen bzw. Monoaminen.

Bei der Umsetzung der Uretdion-Polyadditionsprodukte mit primären oder sekundären Monoaminen empfiehlt es sich, das Amin portionsweise zuzugeben, da die NH_2/NCO -Reaktion sehr schnell und mit großer Wärmetönung abläuft. Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt wie vorhergehend beschrieben.

Eine weitere Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Herstellung von Polyadditionsverbindungen aus uretdiongruppenhaltigen Isophorondiisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 22 bis 31% und OH-Komponenten mit endständigen OH-Gruppen, d. h., daß das Uretdion mit der OH-Komponente in einem NCO/OH-Verhältnis von 0,5 : 1–0,95 : 1 umgesetzt wird.

Eine besonders vorteilhafte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, zur Reaktion des UD/IPDI-Gemisches mit der OH-Komponente ein UD/IPDI-Gemisch einzusetzen, das durch partielle Dimerisierung eines IPDI mit einem Chlorgehalt < 10 ppm erhalten wurde. Mit diesen chlorfreien Verfahrensprodukten lassen sich nämlich in Kombination mit Polyolen Pulverlacke herstellen, die sich durch ein besonders günstiges Langzeitverhalten auszeichnen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind die – wie beansprucht – hergestellten uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukte aus uretdionhaltigem Isophorondiisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 22 bis 31% und OH-Komponenten und ggf. Blockierungsmitteln.

Bei den Polyadditionsprodukten, nämlich

1. Addukten mit endständigen freien NCO-Gruppen, 2. solchen, deren NCO-Gruppen ganz oder teilweise mit irreversiblen und/oder reversiblen Blockierungsmitteln umgesetzt sind,
3. solchen mit endständigen OH-Gruppen

handelt es sich im allgemeinen um Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs von 900 bis 10 000, vorzugsweise 1 000 bis 6 000. Die Polyadditionsprodukte weisen einen Schmelzpunkt von 70 bis 140°C, vorzugsweise 80 bis 120°C auf. Sie eignen sich insbesondere als Härter für Zerewitinoffaktive Wasserstoffatome aufweisende höherfunktionelle (thermoplastische) Verbindungen. In Kombination mit derartigen Zerewitinoffaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen bilden die Polyadditionsprodukte oberhalb 140°C, vorzugsweise 160 bis 180°C zu hochwertigen Kunststoffen aushärtbare Systeme. Das bedeutendste Anwendungsgebiet für derartige Systeme ist ihre Verwendung als Bindemittelkomponente für PUR-Pulverlacke.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit absplattfreie PUR-Pulverlacke, bestehend aus den erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsverbindungen in Kombination mit hydroxylgruppenhaltigen Polymeren. Als Reaktionspartner für PUR-Pulverlacke kommen Verbindungen in Frage, welche solche funktionellen Gruppen tragen, die sich mit Isocyanatgruppen während des Härtingsprozesses in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit umsetzen, z. B. Hydroxyl-, Carboxyl-, Mercapto- und Aminogruppen. Als Polymere können Polymerisate, Polykondensate und Polyadditionsverbindungen eingesetzt werden. Als besonders geeignet haben sich OH-Gruppen enthaltende Polyester erwiesen.

Das Mischungsverhältnis der hydroxylgruppenhaltigen Polymeren und der erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsverbindungen wird in der Regel so gewählt, daß auf eine OH-Gruppe 0,5 bis 1,2, bevorzugt 0,8 bis 1,1, insbesondere 1,0 NCO-Gruppe kommt.

Die Isocyanatkomponente wird für die Herstellung von PUR-Pulverlacken mit dem geeigneten hydroxylgruppenhaltigen Polymeren und ggf. Katalysatoren sowie Pigmenten und üblichen Hilfsmitteln wie Füllstoffen und Verlaufsmitteln, z. B. Siliconöl, Acrylharzen, gemischt und in der Schmelze homogenisiert. Dies kann in geeigneten Aggregaten, z. B. beheizbaren Knetern, vorzugsweise jedoch durch Extrudieren, erfolgen, wobei Temperaturobergrenzen von 130 bis 140°C nicht überschritten werden sollten. Die extrudierte Masse wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur und nach geeigneter Zerkleinerung zum sprühfertigen Pulver vermahlen. Das Auftragen des sprühfertigen Pulvers auf geeignete Substrate kann nach den bekannten Verfahren, wie elektrostatisches Pulversprühen, Wirbelsintern, elektrostatisches Wirbelsintern, erfolgen. Nach dem Pulverauftrag werden die beschichteten Werkstücke zur Aushärtung 60 bis 4 Minuten auf eine Temperatur von 150 bis 220°C, vorzugsweise 30 bis 6 Minuten auf 160 bis 200°C erhitzt.

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Experimenteller Teil

A. Herstellung des uretdiongruppenhaltigen Isophorondiisocyanats mit einem NCO-Gehalt von 22 bis 31%

A.1. 1 000 Gew.-% IPDI und 10 Gew.-% Tris-(dimethylamino)-phosphin (PTD) wurden 35 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. In dieser Zeit sank der NCO-Gehalt von 37,8% (reines IPDI) auf 28,2%. Ohne vorherige Desaktivierung des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch zur Umsetzung mit der OH-Komponente entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

A.2. 1 000 Gew.-% IPDI und 10 Gew.-% PTD wurden 50 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. In dieser Zeit sank der NCO-Gehalt von 37,8% auf 26,3%. Ohne vorherige Desaktivierung des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch zur Umsetzung mit der OH-Komponente eingesetzt.

A.3. 1 000 Gew.-% IPDI und 10 Gew.-% PTD wurden 80 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. In dieser Zeit sank der NCO-Gehalt von 37,8% auf 24,1%. Ohne vorherige Desaktivierung des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch zur weiteren Umsetzung mit der OH-Komponente entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

A.4. 1.000 Gew.-% des im Beispiel A. 1 hergestellten Reaktionsproduktes mit einem NCO-Gehalt von 27,5% wurden mit 10 Gew.-% H_3PO_4 intensiv gemischt. Dieses Reaktionsprodukt konnte vor der weiteren Umsetzung mit der OH-Komponente nahezu unbegrenzt zwischengelagert werden.

DE 198 04 280 A 1

B Herstellung der erfindungsgemäßen hydroxyl- und uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate

B.1. Polyol-Kettenverlängerer

Allgemeine Herstellungsvorschrift

Die Ausgangskomponenten vgl. Tabellen 1 und 2 – werden in einen Reaktor gegeben und mit Hilfe eines Ölbadess auf $\approx 140^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Nachdem die Stoffe zum größten Teil geschmolzen sind, werden 0,1 Gew.-% Di-n-butylzinnoxid als Katalysator zugesetzt. Die erste Wasserabspaltung tritt bei 150 bis 160°C auf. Innerhalb von 2 bis 3 Stunden wird die Temperatur auf 180 bis 190°C erhöht und die Veresterung während weiteren 8 bis 10 Stunden zu Ende gebracht. Während der gesamten Reaktionszeit wird das Sumpfprodukt gerührt und ein schwacher Stickstoffstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet. Die Säurezahl der Polyester lag stets $< 2 \text{ mg KOH/g}$.

B. 1.1

Tabelle 1: Polyol-Kettenverlängerer (Komponente D) - A 1.1; Funktionalität: 2

| Beispiel 1.1 | Ausgangskomponenten in mol | | | | | Kenndaten | |
|--------------|---|----|-----|---|----|-----------------------|------------------------------|
| | As | Sb | NPG | P | HD | OH-Zahl [mg KOH/g] | Viskosität 25 °C [mPa·s] |
| 1 | 1 | | 2 | | | 335 ± 15 | ≈ 1500 |
| 2 | | 1 | 2 | | | 289 ± 10 | ≈ 1150 |
| 3 | Polycaprolactone Fa. Interlox-Capa 200 | | | | | 216 | Schmelzbereich 18 - 23 °C |
| 4 | Polycaprolactone Fa. Interlox-Capa 210 | | | | | 112 | Schmelzbereich 30 - 40 °C |

B. 1.2

Tabelle 2: Polyol-Kettenverlängerer (Komponente D); Funktionalität: ≥ 3

| Beispiel 1.2 | Ausgangskomponenten in mol | | | | | Kenndaten | |
|--------------|---|-----|----|-----|--|-----------------------|-----------------------------|
| | As | NPG | HD | TMP | | OH-Zahl [mg KOH/g] | Viskosität 25 °C [mPa·s] |
| 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | | 270 - 285 | 5500 |
| 2 | Polycaprolactone Fa. Interlox-Capa 305 | | | | | 305 - 320 | 1350 |
| 3 | Polycaprolactone Fa. Interlox-Capa 316 | | | | | 210 - 220 | 2300 |

C. Herstellung der uretdiongruppenhaltigen Isophorondiisocyanat-Polyol-Addukte

Das gemäß A.1 bis A.3 hergestellte UD/IPDI wird in Aceton zu einer 50%igen Lösung gelöst. Zu dieser UD/IPDI-Lösung wird die OH-Komponente unter intensivem Rühren portionsweise zudosiert und nach erfolgter Zugabe so lange bei 50°C weitererhitzt, bis pro NCO-Äquivalent 1 OH-Äquivalent umgesetzt ist. Die Umsetzung, die durch titrimetrische NCO-Bestimmung kontrolliert wird, ist nach ca. 4 Stunden beendet.

Bei der teilweisen oder vollständigen Blockierung der freien NCO-Gruppen wird die erforderliche Menge Blockierungsmittel zugegeben und bei 50 bis 70°C – ggf. mit Dibutylzinndilaurat – so lange erhitzt, bis das eingesetzte Blockierungsmittel umgesetzt ist. Der Reaktionsverlauf wird ebenfalls mittels titrimetrischer NCO-Bestimmung kontrolliert. Nach erfolgter Umsetzung wird das Aceton abdestilliert. Zur Vervollständigung der Acetonentfernung wird Vakuum angelegt.

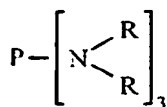
Bei den so hergestellten Reaktionsprodukten handelt es sich um schwach gelbliche, freifließende Pulver.

Die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Produkte wurden entsprechend dieser Herstellungsvorschrift hergestellt.

Tabelle 3: Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate

| Bei- spiel C | Zusammensetzung in mol | | | | Chemische und physikalische Kenndaten | | |
|--------------------|------------------------|--------|-------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|--------|
| | UD/IPDI | Diol | Triol | Kettenver- längerer | Blockierungs- mittel | NCO-Gehalt [Gew. %] | |
| | | | | | | frei | gesamt |
| 1 | 5,5 A.1 | 4,5 B | | | | 3,3 | 11,4 |
| 2 | 5,5 A.1 | 4,5 B | | | 2 EHA | 0,1 | 6,6 |
| 3 | 5,5 A.1 | 4,5 B | | | 1 EHA | 1,5 | 8,7 |
| 4 | 7 A.1 | 6,25 P | | 1,75 B.1.1.1 | | 0 | 3,0 |
| 5 | 9 A.1 | 8 B | | 1 B.1.1.1 1 B.1.2.2 | | 0 | 2,8 |
| 6 | 11 A.1 | 10 B | | | | 0,7 | 8,8 |
| 7 | 3 A.1 | | | 1 B.1.2.2 | 3 CL | 0,2 | 11,3 |
| 8 | 7 A.2 | 6 DDA | | | | 1,8 | 9,7 |
| 9 | 9 A.2 | 8 DDA | | | | 1,2 | 8,5 |
| 10 | 11 A.2 | 10 DDA | | | | 0,9 | 8,2 |
| 11 | 6 A.2 | 5 HD | | | 2 CL | 0,2 | 10,6 |
| 12 | 6 A.2 | 5 HD | | | 1 CL 1 EHA | 0,1 | 9,2 |
| 13 | 8 A.2 | 7 P | | 2 B.1.1.1 | | 0 | 4,8 |
| 14 | 3 A.2 | | 1 TMP | | 3 CL | 0,3 | 15,6 |
| 15 | 10 A.3 | 5 B | | 4 B.1.1.1 | | 0,8 | 9,8 |
| B: Butandiol-1.4 | | | | HD: Hexandiol-1.6 | DDA: Dodecandiol-1.12 | EHA: 2-Ethylhexanol | |
| P: Pentandiol-1.5 | | | | CL: ε-Caprolactam | TMP: Trimethylolpropan | | |

1. Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsprodukten aus uretdiongruppenhaltigem Isophorondiisocyanat, **dadurch gekennzeichnet**, daß Isophorondiisocyanat in bekannter Weise mit folgendem Katalysator:



wobei R = Alkyl mit C₁₋₉ bedeutet,

bis zu einem NCO-Gehalt von 22 bis 31% umgesetzt wird, daß man anschließend ohne vorherige Entfernung des nicht umgesetzten Isophorondiisocyanats mit Diolen und/oder Polyolen mit mehr als zwei Hydroxylgruppen und/oder Kettenverlängerern mit zwei und/oder mehr als zwei Hydroxylgruppen in einem NCO/OH-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 0,95 bzw. 0,5 : 1 bis 0,95 : 1 umgesetzt und das so erhaltene Additionsprodukt ggf. ganz oder teilweise mit irreversiblen und/oder reversiblen Blockierungsmitteln umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Diöle Ethylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, 3-Methylpentandiol-1,5 verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyole Glycerin, Trimethylolpropan, Ditrिमethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Tris-(β-Hydroxymethyl)-isocyanurat, Pentaerythrit, Mannit oder Sorbit eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kettenverlängerer lineare hydroxylgruppenhaltige Polyester mit einer Molmasse zwischen 250 und 2 000, vorzugsweise zwischen 300 und 1 500, eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenverlängerer aufgebaut sind aus je einem Monomeren, ausgewählt aus Ethylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, 3-Methylpentandiol-1,5, 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexandiol sowie Hydroxypivalinsäurencapentylglykolester, 2-Methylpropandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, Diethylenglykol, Dodecandiol-1,12, trans- und cis-Cyclohexandimethanol und Bernstein-, Adipin-, Kork-, Azelain-, Sebacinsäure, 2,2,4(2,4,4)-Trimethyladipinsäure (Isomerengemisch), ε-Caprolacton und Hydroxycapronsäure.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroxylkomponente Diöle und/oder Triöle und/oder Kettenverlängerer mit zwei und/oder mehr als zwei Hydroxylgruppen eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als irreversible Blockierungsmittel Methanol, Ethanol, 2-Ethylhexanol, n-Butanol, Cyclohexanol eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als reversible Blockierungsmittel ε-Caprolactam, Methyläthylketoxim, Acetophenonoxim, 3,5-Dimethylpyrazol, 1,2,4-Triazol eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination von reversiblen und irreversiblen Blockierungsmitteln eingesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionskomponenten in Aceton umgesetzt werden und nach erfolgter Umsetzung das Aceton entfernt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionskomponenten lösemittelfrei im Intensivknetter, vorzugsweise im Zweiwellenextruder, bei Temperaturen von 120 bis 190°C – ggf. unter Einsatz von 0,01 bis 1 Gew.-% Katalysator, bezogen auf die eingesetzten Ausgangsstoffe erfolgt.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Reaktion mit den Polyolen ein uretdiongruppenhaltiges Isophorondiisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 22 bis 31%, das durch Dimerisierung eines Isophorondiisocyanats mit einem Chlorgehalt < 10 ppm hergestellt wurde, umgesetzt wird.

13. Urettdiongruppenhaltige Polyadditionsprodukte aus uretdiongruppenhaltigem Isophorondiisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 22 bis 31% und Diolen und/oder Polyolen mit mehr als zwei Hydroxylgruppen und/oder Kettenverlängerern mit zwei und/oder mehr als zwei Hydroxylgruppen und ggf. reversiblen und/oder irreversiblen Blockierungsmitteln, hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 5.

14. Verwendung der Verfahrensprodukte gemäß Anspruch 13 zur Herstellung von PUR-Pulvern.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)